

Rec'd PTO

04 OCT 2004

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-336300

(43)Date of publication of application : 05.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D111/02

C09D193/04

C09J 5/02

(21)Application number : 11-186222

(71)Applicant : HITACHI KASEI POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1999

(72)Inventor : OBA HISAE
HASEGAWA KATSURO

(54) AQUEOUS PRIMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous primer composition excellent in water-resistance and useful for sticking a polyolefinic foam to steel sheet by compounding each specific amount of a rosin resin emulsion having a specific softening point and a polyester dispersion to a carboxylated chloroprene latex.

SOLUTION: An aqueous primer composition is a combination of 10-200 pts.wt. of a rosin resin emulsion having a softening point of 80-170° C and 5-30 pts.wt. of a polyester dispersion with 100 pts.wt. of a carboxylated chloroprene latex in terms of the solid part. The carboxylated chloroprene latex is obtained by copolymerizing an unsaturated carboxylic acid which can be copolymerized to 2-chloro-1,3-butadiene using an emulsion polymerization method under the presence of polyvinyl alcohol. The rosin resin emulsion is an emulsion of rosin or a rosin derivative. The polyester dispersion is a dispersed or dissolved polyester in water.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-336300

(P2000-336300A)

(43) 公開日 平成12年12月5日 (2000.12.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト [*] (参考)
C 0 9 D 111/02		C 0 9 D 111/02	4 J 0 3 8
193/04		193/04	4 J 0 4 0
C 0 9 J 5/02		C 0 9 J 5/02	

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-186222	(71) 出願人	000233170 日立化成ポリマー株式会社 東京都千代田区内神田1-13-7
(22) 出願日	平成11年5月28日 (1999.5.28)	(72) 発明者	大庭 久恵 千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリ マー株式会社野田工場内
		(72) 発明者	長谷川 勝郎 千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリ マー株式会社野田工場内
		(74) 代理人	391004805 高橋 金六

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系プライマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水系プライマー組成物であって、折板屋根や壁材等に断熱材として用いられるポリオレフィン系発泡体に予め塗布し、鋼板などと熱活性接着させるのに適し、更に耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れたポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用水系プライマー組成物に関する。

【解決手段】 本発明は、カルボキシル化クロロブレンラテックス100重量割に対し、樹脂の軟化点が80～170℃であるロジン系樹脂エマルジョンを10～20 10 0重量部、ポリエステルディスパージョンを5～30重量部配合された水系プライマー組成物に関する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固形分換算で、カルボキシル化クロロプレ
ンラテックス100重量部に対し、軟化点80〜170
℃のロジン系樹脂エマルジョンを10〜200重量部、
ポリエステルディスパージョンを5〜30重量部配合し
てなることを特徴とする水系プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリオレフィン系
発泡体用の耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れた
水系プライマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリオレフィン系発泡体は非極性材料で
あるので接着する場合には、予めプライマーを塗布する
必要がある。従来、折板屋根の断熱材として用いられる
ポリオレフィン系発泡体のプライマーには、一般的にク
ロロプレングムを有機溶剤で溶解した溶剤系プライマー
が使用されている。プライマーは長尺の発泡体にドライ
塗布量で1〜10g/m²塗布されてから乾燥される。
このプライマーを塗布した発泡体は、コイル巻の状態
で提供されている。折板屋根の製造は、鋼板側を90〜1
80℃に加熱して、その表面にポリオレフィン系発泡体
のプライマー塗布面を貼合せて、連続熱ラミネートする
方法や、加熱せず接着剤を用いて連続的にラミネートす
る方法により行われている。しかし、上記溶剤系プライ
マーは、有機溶剤を含有していることから、オレフィン
系発泡体の製造工程として、加熱発泡とプライマー塗工
とを連続的に行うラインではプライマーに引火する可能
性があり、適用できない重要な欠点がある。このため、
有機溶剤を含まない水系プライマー組成物が望まれてい
た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、有機溶剤を
使用しない水系プライマー組成物でありながら、優れた
耐水性を示す、ポリオレフィン系発泡体と鋼板などを貼
合せる際に、予めポリオレフィン系発泡体に塗布して使
用する、水系プライマー組成物を提供することを目的と
する。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はカルボキシル化
クロロプレンラテックスを固形分換算で100重量部
(以下、重量部はすべて固形分換算) に対し、軟化点が
80〜170℃のロジン系樹脂エマルジョンを10〜2
00重量部配合することで、優れた初期接着性、耐水性
が得られることを見出したことによる。しかし、これだ
けでは、塗布面のタックが強く、オレフィン系発泡体に
塗布し巻取った時に、背面に、環境条件によっては経時
的に部分的ではあるが、接着して巻き戻せない問題(以
下ブロッキング)のあることが分かった。そこで、鋭意
検討した結果、ポリエステルディスパージョンを5〜3

2

0重量部配合することで、初期接着性、耐水性を低下す
ること無く、良好な特性を得ることを見出した。ポリエ
ステルディスパージョンは、ラテックス、エマルジョン
と異なり、重縮合反応で得られた親水基を含むポリエス
テルを必要に応じて分散補助剤等を併用して、水に分散
させることにより得られるので、乳化剤を含まないか、
ごく少量で安定な水分散体が得られることから、耐水性
の低下が少ない。

【0005】 即ち、本発明は、カルボキシル化クロロプ
レンラテックス100重量部に対し、軟化点が80〜1
70℃のロジン系樹脂エマルジョンを10〜200重量
部、ポリエステルディスパージョンを5〜30重量部し
てなる水系プライマー組成物に関する。

【0006】 本発明において適用できるポリオレフィン
系発泡体の素材としては、例えば低密度ポリエチレン、
直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリ
プロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等の単独、ま
たはこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。上記ポ
リオレフィン系発泡体は、発泡剤とパーオキサイド等を
用いた化学架橋法により製造されたものであってもよい
し、電子線等の放射線架橋法により製造されたものであ
ってもよく、発泡体の性状は用途によって異なり、特に
限定されるものではないが例えば、発泡倍率は2〜10
0倍、発泡体厚さは2〜20mmの範囲のものを使用す
ることができる。また、必要に応じ、安定剤、金属水酸
化物などの無機物、着色剤、難燃剤やその他添加剤を含
有していても支障はない。

【0007】 本発明における鋼板としては、例えば、亜
鉛メッキ鋼板、亜鉛アルミ合金メッキ鋼板、塗装金属
板、アルミ板、ステンレス鋼板等、折板屋根や壁材等に
用いられる鋼板を広く使用することができる。

【0008】 カルボキシル化クロロプレンラテックス
は、分子中にカルボキシル基を持つものであれば特に限
定はないが、通常は、2-クロロ1, 3, ブタジエンに
共重合できる不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸及
びそのエステル類、メタクリル酸及びそのエステル類、
イタコン酸及びそのエステル類が挙げられ、これらをポ
リビニルアルコールや保護コロイド作用のある水溶性高
分子の存在下、乳化重合法で共重合することにより得る
ことができる。

【0009】 ロジン系樹脂エマルジョンとは、ロジン
類、ロジン誘導体のエマルジョンが挙げられる。ここで
ロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トールロジ
ンの原料ロジンまたはこの原料ロジンを水素添加処理し
た安定化ロジンや重合ロジンが挙げられる。ロジン誘導
体としてはロジンエステル類、ロジンフェノール類が挙
げられる。ロジンエステル類としては前記ロジン類と多
価アルコールとをエステル化反応させて得られたロジン
エステル、原料ロジンを部分的にフマル化もしくは、マ
レイン化し、次いでエステル化して得られる部分マレイ

3

ン化もしくは部分フマル化ロジンの多価アルコールエステル、原料ロジンを部分的にフマル化もしくは、マレイン化したあと、不均化し、次いでエステル化して得られる部分マレイン化もしくは部分フマル化ロジン不均化ロジンの多価アルコールエステル等をいう。ロジンフェノール類とはロジン類にフェノール類を付加させ熱重合したもの、または次いでエステル化したものをいう。

【0010】ロジン系樹脂の軟化点は80～170℃であり、好ましくは90～130℃である。80℃以下では、耐熱性及び耐水性が低下する。また、ブロッキングも大きくなる傾向がある。170℃以上では熱貼り法で水系プライマー組成物が活性せず、十分な初期接着性が得られない。

【0011】ポリエステルディスパーションとはポリエステル樹脂を水に分散または、水溶化させたものである。ポリエステル樹脂とは、多価アルコールと多価塩基酸の重縮合体である。多価アルコールとしてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチルグリコール、プロピレングリコール、1、4-ブタジエンオール、2、2-ジメチル-1、3、プロパンジオール等が挙げられる。多塩基酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、それらのエステル及び酸塩化物等が挙げられる。ポリエステル樹脂を分散または、水溶化させる方法としては、親水性の原材料を共重合させる方法、例えば、スルホン酸金属塩基を含有する原材料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族ジカルボン酸等を単独または併せて共重合する方法が挙げられる。また、水との親和性を高める目的で、アルコール、エーテル、エステル、ケトン化合物等の水溶性有機化合物を使用しても良い。

【0012】ロジン系樹脂エマルジョンの添加量はカルボキシル化クロロブレンラテックス100重量部に対し、10～200重量部用いる。10重量部以下では十分な初期接着性が得られず、200重量部以上では耐水性が低下する。

【0013】ポリエステルディスパーションの添加量はカルボキシル化クロロブレンラテックス100重量部に対し、5～30重量部用いる。5重量部以下では水系プライマー組成物塗布面にタックが多く、オレフィン発泡体を巻取った時に、ブロッキングしてしまう。30重量部以上では初期接着性及び耐水性が低下する。

【0014】本発明にはこの他、必要に応じて、増粘剤、充填剤、界面活性剤、酸化防止剤、増膜助剤、紫外線吸収剤、加硫促進剤、脱塩素剤、着色剤等を特性を低下させない範囲で、添加しても良い。

【0015】ポリオレフィン系発泡体に水系プライマー組成物を塗布する方法としては、特に限定しないが、塗布の均一性からロールコーターなどで塗布することが好ましい。また、水系プライマー組成物のドライ塗布量としては、1～20g/m²、好ましくは3～10g/m

4

2が良い。1g/m²以下では接着性が得られず、逆に20g/m²以上ではブロッキングが発生しやすくなり好ましくない。水系プライマー組成物を塗布した後は、乾燥し、コイル巻き状などにして提供する。

【0016】このようにして得られた水系プライマー組成物付きポリオレフィン系発泡体を、熱貼り法と接着剤貼り法の両方で使用することができる。熱貼り法は、加熱した鋼板に水系プライマー組成物面を貼合せ、折り曲げ成型して屋根材や壁材として利用できる。この際、鋼板を加熱する温度は、90℃～180℃が好ましい。90℃以下では水系プライマー組成物が十分に熱活性せず、180℃以上では発泡体に変形などの悪影響を与えるため、好ましくない。また、接着剤貼り法は水系プライマー組成物付きポリオレフィン系発泡体を、クロロブレン系溶剤型接着剤を塗布した鋼板と貼合せ、熱貼り法と同様に屋根材や壁材として利用できる。

【0017】

【実施例】次に本発明の実施例及び比較例を説明する。

【0018】（実施例1）カルボキシル化クロロブレンラテックスとしてネオブレン115（固形分47%、昭和電工デュボン（株）製）を100重量部、ロジン系樹脂エマルジョンとして、軟化点125℃の重合ロジンエステル樹脂エマルジョンであるスーパーエステルE-625（固形分50%、荒川化学工業（株）製）を100重量部、ポリエステルディスパーションとして、MD1200（固形分34%、東洋紡績（株）製）を10重量部。その他、加硫促進剤として、亜鉛華を水に分散させた分散液（固形分50%）を1重量部加え、攪拌し、水系プライマー組成物とした。

【0019】（実施例2）実施例1の水系プライマー組成物において、カルボキシル化クロロブレンラテックスとしてデンカクロロブレンOL-0226（固形分55%、電気化学工業（株）製）を100重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0020】（実施例3）実施例1の水系プライマー組成物において、ロジン系樹脂エマルジョンとして軟化点150℃の重合ロジンエマルジョンであるスーパーエステルE-650（固形分50%、荒川化学工業（株））を100重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0021】（比較例1）実施例1の水系プライマー組成物において、カルボキシル化クロロブレンラテックスとしてカルボキシル基を含んでいないクロロブレンラテックスであるネオブレンL-750（固形分50%、昭和電工デュボン（株）製）を100重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0022】（比較例2）実施例1の水系プライマー組成物において、ロジン系樹脂エマルジョンとして樹脂の軟化点が70℃のロジンエステルであるタコリン5003（固形分45%、理化ハーキュレス（株））を100

5

重量部とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0023】（比較例3）実施例1の水系プライマー組成物において、ポリエステルディスパーションであるMD1200を配合より削除した以外は、実施例1と同様に行った。

【0024】（比較例4）水系プライマー組成物を従来の有機溶剤を溶媒とするクロロプレンゴム系プライマー組成物（日立化成ポリマー（株）製ハイボン1420）とした以外は、実施例1と同様に行った。

【0025】上記材料を加え十分に攪拌して、水系プライマー組成物を調整した。この水系プライマー組成物をポリオレフィン系発泡体上に、ドライ塗布量で7g/m²となるように連続的に塗布した。またポリオレフィン系発泡体は、架橋発泡ポリオレフィン（発泡倍率35%、厚さ4mm接板屋根材用難燃フォーム）を用いた。評価は接着試験とブロッキング試験を行った。接着方法は熱貼り法、接着剤貼り法の2種類の 방법으로貼合せを行った。

【0026】（熱貼り法）熱貼り法は、発泡体の水系プライマー組成物塗布面に、100℃及び140℃に加熱した鋼板（日本鋼管（株）製NKK鋼板）を一對のゴムロールを介して加圧（70kgf/m）ラミネートし

6

た。室温で放置し、鋼板が室温になったことを確認した後、銅板と発泡体を手で剥がし、発泡体の材破率を測定した。耐水性は促進条件の60℃温水に24時間浸せきのち、取り出して室温に戻った事を確認した後、同様に手で剥がし、発泡体の材破率を測定した。材破率は少なくとも80%以上であることが必要である。

【0027】（接着剤貼り法）接着剤貼り法は、鋼板（日本鋼管（株）製NKK鋼板）上にロールコーターを用いて、有機溶剤を溶媒とするクロロプレン系接着剤（ハイボン1491：日立化成ポリマー（株）製）をドライ塗布量で10g/m²塗布し、60℃で30秒乾燥した後、発泡体の水系プライマー組成物塗布面を重ね合せ、一對のゴムロールを介して加圧（70kgf/m）ラミネートした。

【0028】（ブロッキング試験）水系プライマー組成物を塗布した発泡体を幅100mm、長さ100mmに切り出し、水系プライマー組成物塗布面と発泡体の背面を重ね、10g/cm²の荷重をかけ、40℃で24時間放置したのち、はく離し、ブロッキング強度を測定した。

【0029】

【表1】

項目		実施例1	実施例2	実施例3
耐ブロッキング試験		○	○	○
熱貼り法：接着性	初期	100	100	100
	耐水性	100	100	100
接着剤貼り法：接着性	初期	100	100	100
	耐水性	100	100	100
溶媒		水	水	水

表中の記号 ○：ブロッキング無し ×：ブロッキング有り

【0030】

【表2】

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
耐ブロッキング試験		○	○	×	○
熱貼り法：接着性	初期	50	100	100	90
	耐水性	20	0	100	80
接着剤貼り法：接着性	初期	80	80	100	100
	耐水性	30	0	100	80
溶媒		水	水	水	有機溶剤

表中の記号 ○：ブロッキング無し ×：ブロッキング有り

【0031】

【発明の効果】表1、2の結果より、実施例1、2、3のものは熱活性性、耐水性、耐ブロッキング性の何れにおいても優れており、本発明品が汎用性の高い、ポリオレフィン系発泡体と鋼板貼合せ用の水系プライマー組成

物を提供できることがわかる。これに対して比較例1のものは、接着性が不十分であり、比較例2のものは、耐水性が不十分である。比較例3のものは、ポリエステルディスパーションが含まれてない為、ブロッキング性が不十分である。比較例4のものは従来のクロロプレンゴ

7

ム系プライマー組成物を使用しているため、有機溶剤を含有しており作業方法が限定され好ましくない。

【0032】また本発明の水系プライマー組成物は、ポ

8

リオレフィン系発泡体と鋼板を貼合わせる用途として、折板屋根のみならず、壁材、自動車用などにも、幅広く使用することが出来る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 BA231 BA232 CA081 CA082
DD002 GA06 HA156 MA08
MA10 MA13 NA04 NA10 NA12 10
NA27 PA07
4J040 BA201 BA202 CA151 CA152
ED002 GA07 JA03 LA06
LA07 LA11 MA03 MA11 PA08
PA09 PA11